

22. L. Tschugaeff: Ueber relative Beständigkeit einiger Metallaminverbindungen.

[VII. Mitteilung über Komplexverbindungen aus dem chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 13. November 1906.)

Gelegentlich einer Untersuchung über komplexe Verbindungen des Succinimids¹⁾ habe ich die Beobachtung gemacht, daß die Fähigkeit des Atomkomplexes $(Su)_2Cu^{2+}$, mit aliphatischen Aminen Verbindungen einzugehen, durch eigentümliche konstitutive Einflüsse geregelt wird.

Es erwies sich nämlich, daß diese Fähigkeit sämtlichen primären Aminen fast in demselben Maße wie dem Ammoniak zukommt, daß sie jedoch bei den sekundären Aminen außerordentlich abgeschwächt erscheint und bei tertiären Aminen sogar vollkommen ausbleibt. Eine sonderbare Ausnahme hiervon bilden nur gewisse heterocyclische Amine mit tertiär gebundenem Stickstoff und zwar vor allem diejenigen, welche den Pyridinkern enthalten (Pyridin, Chinolin, Isochinolin etc.).

Da in der einschlägigen Literatur keine systematischen Untersuchungen über den Einfluß des Substitutionsgrades eines Amins auf dessen Fähigkeit, mit Metallsalzen komplexe Verbindungen einzugehen, vorliegen, so schien es mir von Interesse, zunächst in qualitativer Weise an mehreren Beispielen durchzuprüfen, inwieweit obige Regelmäßigkeit einer Verallgemeinerung fähig sei. Die entsprechend ausgeführten Versuche haben nun ergeben, daß sich die sämtlichen Substanzen, die zur Untersuchung gelangten, gerade so verhalten, wie es bei den Succinimidkupferverbindungen der Fall ist.

Vorläufig sind nur Cu^{2+} -, Ag^+ -, Pt^{2+} - und Ni^{2+} -Salze untersucht worden. In sämtlichen Fällen wurde die Bildung resp. Nichtbildung der betreffenden Komplexverbindung konstatiert. Die Versuche wurden größtenteils in wäßriger Lösung ($1/10$ -n. Konzentration), ausgeführt.

Kupfersalze.

Primäre Amine geben mit einer verdünnten ($1/10$ -n.) wäßrigen $CuCl_2$ Lösung zunächst eine grünblaue Fällung von $Cu(OH)_2$, welche sich

¹⁾ Die ersten zwei Mitteilungen: Diese Berichte 37, 1479 [1904]; 38, 1899 [1905].

²⁾ $Su = \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ | \\ CH \cdot CO \end{matrix} > N-$

bei weiterem Zusatz des Reagens mit dunkelblauer, für die Cupraminderivate charakteristischer Farbe auflöst.

Folgende Amine sind in dieser Hinsicht mit positivem Ergebnis geprüft worden:

$\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ (*n.* und *iso*) $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2$ (*n.*),

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{NH}_2$, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{NH}_2$,

$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2$ (*n.*), $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{NH}_2$,

$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

Bei hochmolekularen Aminen (Camphylamin, Fenchylamin, Thujylamin) tritt zwar die vollständige Auflösung der blauen Verbindung nicht unmittelbar ein, wohl aber nach Zusatz von Alkohol. Auch kann in solchen Fällen die Cupraminverbindung mit Äther, Benzol oder Chloroform angeschüttelt werden.

Jedenfalls kann die Existenz der Cupraminverbindungen in den blauen Lösungen in recht überzeugender Form bei Zusatz von Succinimid durch die Bildung rotgefärbter Körper $(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{a}$ nachgewiesen werden.

Sekundäre Amine ergaben unter ganz ähnlichen Bedingungen ein wesentlich verschiedenes Resultat. Von der primär entstehenden Hydroxydfällung geht selbst beim Dimethylamin und zwar bei sehr großem Überschusse des Reagens nur ein unbedeutender Bruchteil in Lösung.

Bei höheren Aminen: Diäthylamin, Dipropylamin (*n.*), Diisobutylamin, Diisoamylamin, Dibenzylamin etc. wird der Niederschlag von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, wenn überhaupt, so nur spurenweise aufgelöst. Es besteht hier demnach, wenigstens in wäßriger Lösung, nur eine minimale Tendenz zur Komplexbildung.

Tertiäre Amine fällen aus CuCl_2 -Lösungen Kupferhydroxyd aus, welches sich im überschüssigen Amin nicht auflöst. Folgende Amine wurden untersucht: Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin (*n.*), Tributylamin (*iso*), Triamylamin (*iso*).

Stellt man den Versuch mit Trimethylamin an, so wird der Hydroxydniederschlag beim Stehen über Nacht unter Wasserverlust und Bildung von Kupferoxyd schwarz.

Auch in Alkohollösung lassen sich aus tertiären, aliphatischen Aminen und CuCl_2 keine Komplexverbindungen erhalten. Was die Basen der Pyridin- und Chinolinreihe anbetrifft, so ist ihre Fähig-

keit, sich mit Kupfersalzen zu vereinigen, recht allgemein bekannt, und es wird wohl genügen, auf die betreffende Literatur hinzuweisen¹⁾.

Silbersalze.

Silbersalze verhalten sich aliphatischen Aminen gegenüber größtenteils analog wie die Kupfersalze. Die betr. Versuche wurden mit verdünnter Silbernitratlösung ($\frac{1}{10}$ -n.) angestellt.

Primäre Amine ($\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ etc) bewirken einen schwarzen Niederschlag von Silberoxyd, welcher sich im überschüssigen Reagens auflöst, wobei die entsprechende Komplexverbindung entsteht. Beim Camphylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{NH}_2$, bildet sich eine krystallinische Doppelverbindung, welche nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol löslich ist. Die Fähigkeit der primären Amine, mit Silbersalzen Komplexverbindungen einzugehen, ergibt sich aus dem Verhalten der Succinimid Silberverbindung, $(\text{Su})\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, welche zuerst von Gerhardt und Laurent²⁾ beschrieben und später eingehender von Landsberg³⁾ untersucht worden ist. Die genannten Forscher haben bereits gefunden, daß das Succinimid Silber sich mit Ammoniak zu einer Verbindung $(\text{Su})\text{Ag} \cdot \text{NH}_3$ vereinigt.

Ich konnte nun feststellen, daß sämtliche primäre Amine der aliphatischen Reihe ein ganz ähnliches Verhalten aufweisen.

Die hierbei entstehenden Verbindungen⁴⁾ zeichnen sich meistens durch ihre außerordentliche Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol aus. Da sie aber auch größtenteils wenig Neigung zur Krystallisation zeigen, so sind sie in reinem Zustande nicht gerade leicht darstellbar.

Vorläufig ist nur die schön krystallisierende Benzylamin-Verbindung, $(\text{Su})\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, näher untersucht und analysiert worden.

Dieselbe läßt sich aus Succinimid Silber und Benzylamin leicht darstellen. Aus warmem Alkohol umkrystallisiert, stellt sie perlmutterglänzende Blättchen vor, welche im zugeschmolzenen Capillarröhrchen sich von 160° an zu bräunen anfangen und sich gegen 190° unter starker Zersetzung verflüssigen. Die über Phosphorsäureanhydrid getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

¹⁾ Vgl. z. B. F. Reitzenstein, Ammoniak-, Pyridinsalze und Hydrate bivalenter Metalle, Würzburg 1898. — Grossmann, diese Berichte 37, 559 [1904].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 71. ³⁾ Ann. d. Chem. 215, 172.

⁴⁾ Die Vereinigung der Ingredienzien geschieht in der Regel unter bedeutender Wärmeentwicklung.

0.2037 g Sbst.: 0.0704 g Ag. — 0.1517 g Sbst.: 0.04654 g H_2SO_4 (bei Gegenwart von Kongo titriert).

(Su) Ag, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Ber. Ag 34.47, OH-Ionen 10.87.
Gef. » 34.56, » 10.64.

Was nun das Verhalten der sekundären und tertiären Amine anbelangt, so haben wir auch in diesem Falle mit einer stufenweisen Abschwächung der Fähigkeit zur Komplexbildung zu tun in dem Maße, als Anhäufung der Alkyle am Stickstoffatom erfolgt.

Zunächst entsteht auch hier beim Hinzufügen eines Amins zur Silbernitratlösung ein Niederschlag von Silberoxyd, welcher sich im überschüssigem Reagens auch teilweise auflöst; doch ist das Auflösungsvermögen bei den sekundären Aminen merklich kleiner als bei den primären, und beim Hinzutreten eines weiteren Alkyls (also bei tert. Aminen) wird es ganz unbedeutend.

Noch deutlicher treten ganz ähnliche Verhältnisse zu Tage, wenn man die Versuche mit Chlorsilber statt mit Silbernitrat anstellt. Chlorsilber wird nämlich von tertiären Aminen kaum spurenweise aufgenommen, wogegen primäre Amine (und Ammoniak) verhältnismäßig größere Mengen davon auflösen. Auch gegenüber Pyridin- und Chinolinbasen verhalten sich Silbersalze mit den Kupfersalzen vollkommen analog. Pyridinsilbernitratkomplexe sind bereits von Jörgensen beschrieben worden¹⁾.

Platinsalze.

Dank den schönen Arbeiten Jörgensens²⁾ wissen wir, daß Kaliumplatinchlorür, K_2PtCl_4 , mit Methylamin, Äthylamin und Propylamin komplexe Verbindungen der bekannten drei Typen: $Pt 2ACl_2$, $Pt 4ACl_2$ und $[Pt 4A]PtCl_4$ liefert. Von den tertiären Aminen scheint Jörgensen nur das Pyridin in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen zu haben, und zwar bekanntlich mit positivem Resultat.

Sämtliche Versuche, welche von mir in der Absicht unternommen wurden, auch für tertiäre aliphatische Amine entsprechende Platonverbindungen darzustellen, verliefen durchaus negativ.

Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt.

Je 0.5 g K_2PtCl_4 wurden, in 10 ccm Wasser aufgelöst, mit einem grossen Überschuß des betreffenden Amins versetzt und in einem kleinen, mit einem Uhrgläschen bedeckten Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade digeriert.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 489.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 489.

Stellt man den Versuch mit Methylamin an, so erfolgt nach wenigen Minuten Entfärbung der Flüssigkeit. Das gesamte Platin ist nun in der Lösung als Diaminsalz, $\text{Pt}(4\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{Cl}_2$, vorhanden¹⁾. Um dasselbe nachzuweisen, genügt es, das überschüssige Amin durch Abdampfen zu entfernen oder durch Säurezusatz abzustumpfen und mit K_2PtCl_4 zu versetzen. Es entsteht alsdann ein reichlicher Niederschlag von grünlicher Farbe, welcher das Magnus-Salz, $[\text{Pt}(4\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2)]\text{PtCl}_4$ vorstellt.

Ganz ähnliche Resultate werden mit Aethylamin erhalten. Das Magnus-Salz stellt in diesem Falle entsprechend den Angaben von Jörgensen einen hellrosafarbenen krystallinischen Niederschlag vor. Ganz ähnliche Resultate erhält man unter denselben Bedingungen mit *n*-Butylamin, *n*-Amylamin und Isobutylamin. Die Magnus-Salze stellen in diesen Fällen grünlichgraue, undeutlich krystallinische Niederschläge vor.

Führt man den nämlichen Versuch mit einem tertiären Amin, etwa mit Trimethylamin oder Triäthylamin, aus, so erhält man ganz andere Resultate. Nach einigen Minuten scheidet sich bei Wasserbadwärme aus der ursprünglichen klaren Lösung das gesamte Platin als schwarzer unlöslicher Niederschlag aus, und die filtrirte Flüssigkeit enthält nun höchstens Spuren von Platin.

Es findet somit Reduktion des Chlorids zu metallischem Platin statt²⁾. Beim Triäthylamin läßt sich hierbei deutlicher Aldehydgeruch wahrnehmen.

In ganz ähnlicher Weise verläuft die Reaktion, wenn man den Versuch bei gewöhnlicher Temperatur ausführt, nur geht hierbei der Reduktionsprozeß entsprechend viel langsamer (z. B. beim Stehen über Nacht) vor sich.

Auch mit höheren aliphatischen Aminen (Tripropylamin, Triisobutylamin u. s. w.) konnten keine günstigeren Resultate erhalten werden³⁾.

Nickelsalze.

Mit Nickelsalzen bilden die Monoamine der aliphatischen Reihe (auch die primären) keine einigermaßen beständigen Verbindungen.

¹⁾ Die von Jörgensen beschriebene Ausscheidung des grünen Magnus Salzes findet hierbei nicht statt.

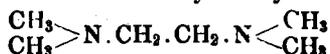
²⁾ Vielleicht bildet sich hierbei auch Stickstoffplatin (vergl. Jörgensen loc. cit.).

³⁾ Die sekundären Amine (Dimethylamin) vereinigen sich zwar mit Platinchlorür (Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. 48, 374), doch scheint den entsprechenden Komplexen ein geringerer Beständigkeitsgrad zukommen, als den Verbindungen der primären Amine.

Eine Ausnahme hiervon machen die von mir kürzlich beschriebenen gelben Succinimidverbindungen¹⁾ $\text{Ni}(\text{Su})_2 \cdot 2\text{a}$.

Gerade bei diesen Verbindungen hat es sich aber erwiesen, daß sie nur aus primären, nicht aber aus tertiären Aminen erhältlich sind. Sekundäre Amine nehmen insofern eine Mittelstellung ein, als sich hier nur in einem Fall (beim Dimethylamin) eine solche Verbindung — und zwar eine sehr zersetzliche — darstellen ließ, welche nicht einmal in analysenreinem Zustande isoliert werden konnte. Andererseits liegen verhältnismäßig beständige Verbindungen von Nickelsalzen mit Aethylendiamin vor²⁾, z. B. die Triäthylendiaminsalze, $[\text{Ni}3\text{En}]\text{X}_2$ u. a. m.

Nun hat im hiesigen Laboratorium Hr. stud. J. Surenjanz auf meine Veranlassung das Tetramethyl-äthylendiamin,



nach dem schönen Verfahren von Eschweiler³⁾ dargestellt und auf sein Verhalten gegenüber verschiedenen Nickelsalzen geprüft. Er konnte zeigen, daß diesem bitertiären Diamin die Fähigkeit zur Komplexbildung vollkommen abgeht. Mit Nickelsalzen wurden nur Niederschläge von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ resp. von basischen Salzen erhalten.

Den obigen Versuchsergebnissen seien noch die folgenden vereinzelten Beobachtungen angefügt, welche ich aus der einschlägigen Literatur entnehme.

So haben Lang und Carson⁴⁾ vor kurzem gezeigt, dass die Fähigkeit, welche, wie zuerst von Christensen⁵⁾ festgestellt worden ist, dem flüssigen Ammoniak zukommt, sich mit wasserfreiem Chromchlorid zu Komplexverbindungen zu vereinigen, auch vom Aethylamin (und Methylamin) geteilt wird, indem ein Roseosalz von der Zusammensetzung $[\text{Cr}5\text{Ae} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ ⁶⁾ entsteht. Dimethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin zeigen dagegen keine ähnliche Reaktion und verhalten sich gegenüber Chromchlorid vollkommen indifferent.

In ähnlicher Weise haben K. A. Hofmann und Marburg⁷⁾ gezeigt, daß der Beständigkeitsgrad der Doppelverbindungen von Queck-

¹⁾ Diese Berichte 39, 3190 [1906].

²⁾ A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 21, 211; N. Kurnakow, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 31, 688.

³⁾ Diese Berichte 38, 880 [1905].

⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 26, 758. Vergl. auch daselbst S. 417 (Lang und Jolliffe).

⁵⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 4, 227.

⁶⁾ Lang und Carson schreiben dieser Verbindung das doppelte Molekulargewicht zu, entsprechend der Formel $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 35, 191.

silberchlorid mit organischen Aminen der aliphatischen Reihe von den primären Aminen zu den tertiären abnimmt.

Der wasserbeständigen Äthylaminverbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ entsprechen die viel weniger beständige Verbindung des Dimethylamins $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ und die Trimethylaminverbindung $3\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$, welche, mit Wasser zusammengebracht, sich unter HgO -Abscheidung vollständig zersetzt.

Hierbei ist auch von Interesse, daß der Gehalt der in Frage stehenden Komplexverbindungen an dem betreffenden Amin von der primären Base zu der tertiären allmählich abnimmt.

Wie die Autoren bemerken ¹⁾, »unterscheiden sich die organischen Amine mit wachsender Zahl der Substituenten mehr und mehr von Ammoniak, indem in wäßriger Lösung schon beim Dimethylamin, noch mehr aber beim Trimethylamin die einfache Basenwirkung überwiegt und dem Mercurichlorid Salzsäure entzogen wird.«

Auch der von Herz ²⁾ gemachten Beobachtung sei an dieser Stelle gedacht, nämlich daß das Lösungsvermögen für Zinkoxyd vom Ammoniak zu den primären Aminen abnimmt und bei den sekundären Aminen (Diäthylamin) voll-tständig verschwindet.

Ähnliche Erfahrungen sind auch in der aromatischen Reihe gemacht worden, und zwar existiert eine Angabe von Lachowicz, nach der ³⁾ den tertiären aromatischen Aminen (z. B. Dimethylanilin) die Fähigkeit, mit Schwermetallsalzen Doppelverbindungen einzugehen, welche für die entsprechenden primären Amine charakteristisch sind, vollkommen abgeht.

Aus sämtlichen, in dieser Mitteilung zusammengestellten Tatsachen geht somit als allgemeines Ergebnis hervor, daß die Fähigkeit der Amine zur Komplexbindung in hohem Grade von der Anzahl der unsubstituirten Wasserstoffatome am Stickstoff abhängig ist.

Durch den Ersatz des ersten Ammoniakwasserstoffes durch ein Alkyl scheinen die Verhältnisse nur wenig geändert zu sein ⁴⁾. Findet jedoch derselbe Substitutionsprozeß noch einmal statt, so wird die Fähigkeit zur Komplexbildung meistens ganz bedeutend beeinträchtigt,

¹⁾ loc. cit., S. 203. ²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 90; 30, 280.

³⁾ Monatsh. für Chem. 9, 510; 10, 884.

⁴⁾ Vergl. die interessanten quantitativen Versuche von H. Euler (diese Berichte 37, 1708 [1904]). Demgegenüber sei indessen bemerkt, daß z. B. bei Nickelsalzen, wenigstens in wäßriger Lösung, dem Ammoniak größere Tendenz zur Komplexbildung zuzukommen scheint, als den aliphatischen

und beim Ersatz des dritten Ammoniakwasserstoffes geht sie oft fast vollständig zu Grunde.

Es liegt auf der Hand, daß es ganz umsonst wäre, den Grund dieser auffallenden Regelmäßigkeit in den Affinitätsverhältnissen¹⁾ der betreffenden Amine zu suchen. Denn die Fähigkeit zur Komplexbildung kommt vielfach Aminem von wesentlich verschiedener Affinitätskonstante zu, z. B. Chinolin und Ammoniak, Pyridin und Methylamin u. s. w. Andererseits kommt es auch vor, dass zwei Amine, welche fast dieselbe Affinitätskonstante haben (z. B. Äthylamin und Tripropylamin) dennoch ein gänzlich verschiedenes Verhalten in Bezug auf Komplexbildung aufweisen. Es drängt sich unwillkürlicher Weise die Vermutung auf, dass die Fähigkeit nicht nur durch die basischen Eigenschaften des Ammoniak- resp. Amin-Stickstoffes, sondern auch durch andere, vielleicht wesentlich verschiedene Einflüsse bedingt wird.

Nach H. Euler ist es der amphotere Charakter gewisser Stickstoffverbindungen, welcher in der fraglichen Hinsicht maßgebend sein soll. Ob dem so ist, können natürlich nur weitere Versuche entscheiden.

Es sei indessen bereits jetzt darauf hingewiesen, daß zugunsten der Euler'schen Auffassungsweise gerade die sonderbare Ausnahme zu sprechen scheint, welche gewisse Pyridinbasen von der obigen, wie es scheint, sonst recht allgemeinen Regel bilden.

Es ist nämlich aus den Arbeiten von W. Marckwald²⁾ und anderen Forschern bekannt, dass tertiär gebundener Pyridinstickstoff, welchem für sich natürlich basische Eigenschaften zukommen, auf die benachbarten Atome auch gewissermaßen acidifizierend einwirken kann.

Von diesem Standpunkte aus erscheint es recht instruktiv, daß die Tendenz zur Komplexbildung beim Uebergang vom Pyridin zum stark basischen Piperidin merklich abgeschwächt wird³⁾, und daß ein ähn-

Aminen. NiCl_2 z. B. kann sehr leicht mit Ammoniak als Komplexverbindung $[\text{Ni}6\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ in Lösung erhalten werden; mit CH_3NH_2 gelingt dieses schon bedeutend schwerer, und mit Äthylamin läßt sich das ausgeschiedene $\text{Ni}(\text{OH})_2$ überhaupt nicht in Lösung bringen. Definitiv kann die Frage natürlich nur durch entsprechende quantitative Untersuchungen entschieden werden.

¹⁾ Vergl. Bredig, Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 289; Goldschmidt und Salzer, ibid. 29, 89.

²⁾ Diese Berichte 26, 2187 [1893]; 27, 1317 [1894]; 31, 2496 [1898]; 33, 1556 [1900].

³⁾ Die betreffenden Versuche wurden mit CuCl_2 in wässriger Lösung angestellt.

liches Resultat der Ersatz der beiden α -ständigen Wasserstoffatome des Pyridinkerns¹⁾ durch Alkyle zur Folge hat.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die in dieser Mitteilung vorläufig und nur in qualitativer Weise durchgeführten Regelmäßigkeiten demnächst durch quantitative Versuche ergänzt und präzisiert werden sollen.

23. L. Tschugaeff und Jac. Surenjanz: Über einige komplexe Verbindungen des Oxalendiamidoxims.

[VIII. Mitteilung über Komplexverbindungen aus dem chemischen Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1906.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns gezeigt²⁾, daß die α -Dioxime mit Ni, Pt, Pd, Cu, Co und Fe charakteristische, als Dioximine bezeichnete Verbindungen bilden. Diesen Verbindungen kommt im einfachsten Falle die Zusammensetzung $Me(D_2H_2)$ zu ($Me =$ Metall, $DH_2 =$ Dioxim), und zwar spielt hierbei der Doppelkomplex D_2H_2 die Rolle einer amphoterén Gruppe, indem er als zweibasische Säure und als zweisäurige Base fungiert.

Andererseits sind seit längerer Zeit³⁾ Verbindungen derselben Metalle mit Äthylendiamin und mit mehreren anderen 1,2-Diaminen der aliphatischen Reihe bekannt, z. B. $[Ni3En]X_2$, $[Pt2En]X_2$, $[Co3En]X_3$, $[Ni3Pn]X_2$, $[Pt2Pn]X_2$ usw.⁴⁾

In diesen Verbindungen nehmen wir ebenso wie in den Dioximinen cyclische Atomgruppierungen an, indem wir voraussetzen⁵⁾, daß hierbei die sämtlichen NH_2 bzw. NOH -Gruppen mit dem Zentralatom des komplexen Moleküls unmittelbar verbunden sind.

Au der Hand der nahen Beziehung, welche zwischen den beiden eben erwähnten Verbindungsreihen zweifellos vorhanden ist, entsteht

¹⁾ vergl. Fußnote 3 auf S. 180.

²⁾ L. Tschugaeff, Zeitschr. für anorgan. Chem. **46**, 144; diese Berichte **39**, 2692 [1906]

³⁾ Jörgensen, Journ. für prakt. Chem., N. F., **39**, 1; **41**, 429, 440; A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. **21**, 201; N. Kurnakoff, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **31**, 688; weitere Literatur in A. Werner's »Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie«. Braunschweig 1905.

⁴⁾ En = Äthylendiamin, Pn = Propylendiamin.

⁵⁾ Vom Standpunkte der A. Werner'schen Koordinationstheorie; vergl. L. Tschugaeff, Untersuchungen über Komplexverbindungen. Moskau 1906.